Über

stickstoffhaltige Derivate

des

Phenyl- und Tolylchlorphosphins.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Fritz Kuhlmann

aus

Mahlen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinem lieben Onkel Wilhelm

in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0249

I.

Einwirkung
von
Ammoniak und Phenylhydrazin auf die Oxychlorphosphine des Benzols und Toluols.

Von den Verbindungen der Phenyl- und der Tolyl-Phosphinsäure waren bis jetzt noch nicht die Amide dieser Säuren bekannt, wie auch die Anilide und Hydrazide noch nicht dargestellt waren. Inzwischen hat Junker durch Einwirkung der Oxychloride auf Anilin die Dianilidoverbindungen erhalten.

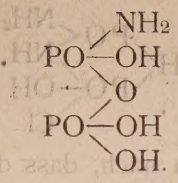
Von mir wurde es nun unternommen, die Amide und die Hydrazinverbindungen darzustellen.

A. Die Amide.

Theoretischer Teil.

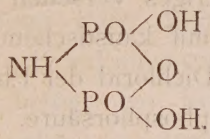
Amide der Orthophosphorsäure, die denjenigen der Phenyl- und Tolyl-Phosphinsäure entsprechen würden, sind schon seit einiger Zeit bekannt, und ihre Darstellung hat vielfach die Chemiker beschäftigt. So veröffentlichte schon im Jahre 1857 H. Schiff[1] eine Arbeit „Zur Kenntnis der Phosphoramide“ und beschrieb das Phosphorsäuretriamid, welches er durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Ammoniakgas erhalten haben wollte, als einen unkrystallinischen und im Wasser völlig unlöslichen Körper. Gladstone[2] untersuchte ebenfalls die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Ammoniak sehr eingehend, er erhielt aber in keinem Falle das Amid Schiffs, vielmehr fasste er die von ihm dargestellten Körper als Pyrophosphaminsäuren auf.

[1]) Ann. 101, 299.
[2]) Ann. 248, 241.



Pyrophosphor-monaminsäure.

Mente[1], der die von Gladstone diesen Körpern gegebene Konstitution für unwahrscheinlich hielt, nahm an, besonders da die Gladstoneschen Säuren beim Kochen mit Barytwasser kein Ammoniak entwickelten, dass in ihnen überhaupt keine Amidgruppe sondern eine Imidgruppe enthalten sei, und gab der Pyrophosphor-monaminsäure die Formel:

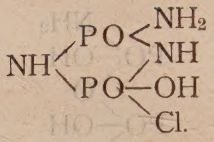


Imido-Diphosphorsäure.

Mente stellte diese Säure dar, indem er $POCl_3$ auf karbaminsaures Ammonium einwirken liess. Ferner erhielt derselbe Chemiker durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Benzollösung auf überschüssiges karbaminsaures Ammonium eine Diimido-Diphosphorsäure, die schon vorher von Gladstone durch Einleiten von Ammoniak in $POCl_3$ bei einer Temperatur von 0^0 erhalten war, während bei 100^0 eine Diimido-Phosphormonaminsäure erhalten wurde, und zwar als Chlorid:

---

[1]) Ann. 248, 241.



Mente wies nun nach, dass das von Schiff beschriebene Triamid der Orthophosphorsäure identisch sei mit der Diimido-Phosphormonaminsäure.

Erst dem Amerikaner Stokes[1] gelang es, Amide der Orthophosphorsäure darzustellen; er erhielt das Monamid $O=P\begin{cases}NH_2\\OH\\OH\end{cases}$ durch Behandeln des Monochlorides der Diphenylphosphorsäure mit Ammoniak und durch nachheriges Verseifen des resultierenden Monoamidoesters mit kaustischem Kali. Ebenso erhielt er aus dem Dichlorid der Phenylphosphorsäure die Diamido-Orthophosphorsäure. Das wirkliche Triamid $O=P\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ endlich wurde erst von Wurtz erhalten, der Phosphoroxychlorid auf wässeriges Ammoniak einwirken liess. Die Methode, die Wurtz anwandte zur Darstellung des Phosphorsäuretriamides, hat sich auch bei der Darstellung der von mir gesuchten Amide als die geeignete erwiesen.

---

[1]) Ber. XXVII, 565.

Experimenteller Teil.

Phenylphosphinsäurediamid.

$$C_6H_5PO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

In konzentrierte Ammoniakflüssigkeit (Ammoniak-duplex) wurde unter guter Kühlung tropfenweise Phenylphosphoroxychlorid eingetragen. Die Reaktion verläuft äusserst heftig; bei jedem Tropfen, der hinzugesetzt wird, erfolgt ein stürmisches Aufspritzen der Flüssigkeit. Ein Teil des gesuchten Amides scheidet sich in dem wässerigen Ammoniak als weisser krystallinischer Niederschlag aus, während das nebenher gebildete Chlorammonium mit dem grösseren Teile des Amides in Lösung geht. Der Niederschlag wurde dann durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig konzentrierter Ammoniaklösung — die Substanz ist nämlich in ammoniakhaltigem Wasser schwerer löslich, als in reinem Wasser — ausgewaschen und dann auf einer Thonscherbe getrocknet. Der getrocknete Körper wurde hierauf in heissem Alkohol gelöst, worauf sich beim Erkalten das Amid in weissen, schön glänzenden

Schuppen ausschied. Nachdem nun der Alkohol abfiltriert war, wurde der Rückstand wiederum auf dem Thonteller im Exsikkator getrocknet, und ich erhielt so einen chlorfreien Körper, dessen Schmelzpunkt bei 189° lag.

Stickstoffbestimmung:

Gefunden auf 0,1290 g Substanz bei 21° C. und 758 mm Barometerstand 20,3 ccm feuchten Stickstoff = 17,9 %. Berechnet 17,9 %.

Das Diamid der Phenylphosphinsäure ist löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5PO<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4\,NH_3 = C_6H_5PO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,NH_4Cl.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Amid durch Wasser nicht zersetzt, koche ich aber die wässerige Lösung, so geht es allmählich in das Ammoniumsalz der Phenylphosphinsäure durch Addition von Wasser über:

$$C_6H_5PO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_5PO<\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4.\end{matrix}$$

Die Bildung des Ammoniumsalzes kann man leicht mittels Silbernitratlösung nachweisen; es wird bei Zusatz von $AgNO_3$ das neutrale Silbersalz gebildet, welches leicht löslich in verdünnter Salpetersäure ist.

$$C_6H_5PO\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix} + 2\,AgNO_3 = C_6H_5PO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix} + 2\,(NH_4)NO_3.$$

Tolylphosphinsäurediamid.

$$C_7H_7PO\begin{matrix}NH_2\\NH_2.\end{matrix}$$

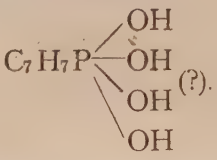
Dieses Amid wurde auf dieselbe Weise erhalten, wie das der Phenylphosphinsäure, durch langsames Hinzutropfenlassen von Tolylphosphoroxychlorid in konzentrierte, wässerige Ammoniaklösung. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde, nachdem er von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt war, mit wenig wässerigem Ammoniak ausgewaschen und dann auf dem Thonteller getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bot sich mir eine aus glänzenden, weissen Blättchen bestehende Substanz dar, die, nachdem sie von der Mutterlauge befreit und getrocknet war, einen Schmelzpunkt von 176° C. zeigte.

Stickstoffbestimmung:

Gefunden auf 0,1552 g Substanz bei 21° C. und 761 mm B. 22,75 ccm feuchten Stickstoff = 16,61 % N. Berechnet 16,5 %.

Auch das Amid der Tolylphosphinsäure geht durch Kochen mit Wasser in das Ammoniumsalz über. Es ist unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol, dagegen löslich in Wasser und Alkohol.

Tetrahydroxyl-tolylphosphinsäure. (?)



Der eben beschriebenen Darstellungsweise der Amide der Tolyl- und Phenylphosphinsäure ist eine ganze Reihe von Versuchen vorangegangen, die aber nicht den erwünschten Erfolg hatten, sondern zu einer Verbindung führten, deren Charakter und Zusammensetzung wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden konnte. — Ich suchte zuerst das Amid der Tolylphosphinsäure dadurch zu erhalten, dass ich trockenes Ammoniakgas auf die Oberfläche von Tolylphosphoroxychlorid leitete. Da aber die Reaktion bei diesem Verfahren eine sehr langsame war, so leitete ich das Ammoniakgas in die Benzollösung des Oxychlorides. Am schnellsten aber glaubte ich zum Ziele zu kommen, wenn ich das Tolylphosphoroxychlorid mit trockenem und fein gepulvertem kohlensauren Ammon innig verrieb. Die Reaktion ging auf diese Weise sehr schnell und energisch vor sich unter bedeutender Wärmeentwickelung und unter Ausstossung von Kohlensäure. Nun handelte es sich darum, das ev. gebildete Amid von dem anhängenden Chlor- und kohlensauren Ammonium zu trennen, was mir aber nicht gelang. In Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther löste sich von dem erhaltenen Gemisch nichts,

und durch die Lösungsmittel Wasser und Alkohol eine Trennung herbeizuführen, war nicht möglich, wie auch durch Krystallisation keine einheitliche Substanz erhalten werden konnte.

Nun zeigte es sich aber, dass, wenn ich zu diesem Gemisch verdünnte Salzsäure hinzufügte, anfänglich zwar alles in Lösung ging, dass aber bei weiterem Zusatz von Säure ein Niederschlag erhalten wurde, der zuerst ölig-schmierig, dann aber beim Reiben mit einem Glasstabe fest und krystallinisch wurde. Dieser Niederschlag war löslich in heissem Wasser und schmolz unter Wasser. Es lag hier also auf keinen Fall Tolylphosphinsäure vor, deren Schmelzpunkt erst bei 189° C. liegt. Ich krystallisierte die niedrig schmelzende Substanz aus Wasser um und erhielt so einen Körper, der bei 74° C. schmolz und aus kleinen verfilzten Nadeln bestand. In dieser Substanz war Stickstoff weder qualitativ noch quantitativ nachzuweisen, sodass hier weder ein Amid, noch auch eine Aminsäure vorliegen konnte: weder die Verbindung

$$C_7H_7PO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix},$$

noch auch die Verbindung

$$C_7H_7PO<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Dass ich die Substanz aus der wässerigen Lösung mit Säuren ausfällen konnte, wies darauf hin, dass eine Säure vorlag. Nun erhielt ich plötzlich, als ich eine neue Portion des Oxychlorides mit kohlen-

saurem Ammonium ansetzte und auf die oben beschriebene Weise verarbeitete, nicht den bei 74° C. schmelzenden Körper, sondern eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei 189° C. lag, die also die bekannte Tolylphosphinsäure war. Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich die Substanz, um sie zu krystallisieren, mit einem Überschuss von Wasser eindampfte. Ich musste also annehmen, dass die niedrig schmelzende Säure entweder ein Isomeres der Tolylphosphinsäure oder ein Hydrat derselben sei, und dass aus dem Hydrat durch Wasserabspaltung wieder die gewöhnliche Dihydroxylsäure entstanden wäre.

$$C_7H_7P\begin{<}OH\\OH\\OH\\OH\end{} = H_2O + C_7H_7PO\begin{<}OH\\OH\end{}.$$

Da ich nun nach dem Umkrystallisieren und nach dem Trocknen im Exsikkator immer wieder eine Substanz erhielt, die annähernd den Schmelzpunkt der Tolylphosphinsäure zeigte, so wurde das Umkrystallisieren ganz unterlassen. Nachdem alles nach Zusatz von Salzsäure gelöst war, wurde die Lösung filtriert, und aus dem Filtrate wurde dann der besagte Körper mit einem Überschuss der Säure ausgefällt, worauf er durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit wurde.

Der Rückstand auf dem Filter wurde dann mit verdünnter Salzsäure tüchtig ausgewaschen, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Natronkalk getrocknet. Ich erhielt so

eine chlorfreie und rein-weiss aussehende, krystallinische Substanz, die vielfach von mir analysiert wurde. Es war jedoch nicht möglich, bei der Analyse übereinstimmende Resultate zu erhalten, da die Substanz sich schon nach zweitägigem Stehen im Exsikkator veränderte. Sie wurde zuerst kleberig und zerfloss dann mit der Zeit. Darauf aber wurde die Masse allmählich wieder fest, während der Schmelzpunkt stetig stieg, bis annähernd der der Tolylphosphinsäure erreicht war.

Analysen:

1. Schmelzpunkt 74° C.

0,2358 g Substanz ergaben 0,3800 g CO_2 = 43,96 % C.

2. Schmelzpunkt 66° C.

0,2370 g Substanz ergaben 0,3896 g CO_2 und 0,1192 g H_2O = 44,8 % C und 5,61 % H.

3. Schmelzpunkt 172° C.

0,2302 g Substanz ergaben 0,4122 g CO_2 und 0,1192 g H_2O = 48,8 % C und 5,75 % H.

Berechnet:

für $C_7H_7P(OH)_4$ 44,21 % C; 5,79 % H,

für $C_7H_7PO(OH)_2$ 48,84 „ C; 5,23 „ H.

Ich muss zu diesen Bestimmungen bemerken, dass noch verschiedene weitere Analysen von mir ausgeführt sind, die nicht so gut wie die ersten beiden auf die Formel der Tetrahydroxyltolylphosphinsäure stimmten, sondern die im allgemeinen in der Mitte zwischen dieser und der Dihydroxyl-

säure lagen. Danach ist wohl anzunehmen, wenn auch Zusammensetzung und Charakter der besprochenen Verbindung keineswegs völlig festgestellt sind, dass in dieser niedrig schmelzenden Substanz eine Tetrahydroxylverbindung vorliegt, die leicht Wasser abgiebt. Das Kleberigwerden und Zerfliessen im Exsikkator erklärt sich dann durch diese Wasserabgabe, indem intermediär wasserärmere Verbindungen entstehen, bis nach Abgabe sämtlichen Wassers die feste, krystallinische Dihydroxylsäure gebildet ist.

Gegen diese Annahme spricht nun aber, dass beim Erhitzen der niedrig schmelzenden Substanz kein Gewichtsverlust beobachtet werden konnte, obwohl die Temperatur mehrere Stunden auf etwa 80° C. gehalten worden war, dass also beim Erhitzen kein Wasser abgespalten wurde.

Die Natur dieser Verbindung ist daher nicht vollkommen aufgeklärt.

Es sei hier noch bemerkt, dass, wenn ich Phenylphosphoroxychlorid mit kohlensaurem Ammonium verrieb und zu diesem Gemisch verdünnte Salzsäure hinzufügte, dann zwar alles in Lösung ging, dass aber im Gegensatz zu der oben beschriebenen Erscheinung kein Niederschlag bei einem Überschuss der Säure erhalten wurde.

B. Phenylhydrazide.

Theoretischer Teil.

Wie schon erwähnt wurde, sind die den von mir dargestellten Hydraziden der Phenyl- und Tolylphosphinsäure analogen Dianilidoverbindungen in jüngster Zeit von Junker durch Einwirkung der Phosphoroxychloride auf Anilin erhalten. Diesen entsprechende Phosphorsäure-Verbindungen sind schon seit längerer Zeit bekannt. So erhielt Schiff[1] das Orthophosphorsäureanilid $PO(NHC_6H_5)_3$ durch Zusammenbringen von $POCl_3$ mit wasserfreiem Anilin, welche Verbindung später von Michaelis und v. Soden[2] genauer untersucht wurde, um sie mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3P=O$ zu vergleichen. Die analogen Toluidverbindungen wurden dann von P. Rudert[3] dargestellt.

---

[1]) Ann. 101, 302.
[2]) Ann. 229, 335.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf aromatische Hydrazine haben Michaelis und Oster[1] eingehend untersucht, indem sie Phosphorchlorür, Phosphenylchlorid und Phosphoroxychlorid auf Phenylhydrazin einwirken liessen. Im ersten Falle erhielten sie das Dihydrazid der phosphorigen Säure, wobei als Zwischenprodukt ein Körper entstand von der Zusammensetzung

$$P\begin{matrix}=N.NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

welcher nach Zusatz von Wasser durch Addition eines Moleküles H_2O in die gesuchte Verbindung $POH(NH.NH.C_6H_5)_2$ überging. Durch Zusammenbringen von Phospenylchlorid mit Phenylhydrazin entstand das Phosphenylhydrazin $C_6H_5NHN=P$, $\diagup C_6H_5$ ein Körper, der beim Kochen mit Wasser zu dem phosphenyligsauren Salze umgesetzt wurde. Ferner erhielten sie eine Substanz, deren Analyse annähernd auf eine Verbindung stimmte von der Zusammensetzung $C_5H_5P<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5\end{matrix}$.

Das Hydrazid der Orthophosphorsäure endlich wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid dargestellt. Das Phosphenylphenylhydrazin $PO(NH.NH.C_6H_5)_3$ ist eine aus kleinen Nädelchen bestehende Substanz, die löslich in Alkohol und Essigester, dagegen unlöslich in Äther, Chloroform

[1]) Ann. 270, 129.

und Benzol ist. Durch Säuren und Laugen wird es leicht zersetzt, ist aber gegen heisses Wasser sehr beständig und geht mit Essigsäureanhydrid in ein Monoacetylphenylhydrazin unter Phosphorsäureabspaltung über. Fehlingsche Lösung wird von allen diesen Hydrazinverbindungen mehr oder weniger reduziert.

Zum Schluss möge noch erwähnt werden, dass Ph. Kunz[1] durch Einwirkung von α-Naphtol-o-Oxychlorphosphin auf Phenylhydrazin das Hydrazid der α-Naphtol-o-Phosphoniumsäure erhielt. Dieser Körper bildet kleine schuppenförmige Krystalle, die in Äther und Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol sind und bei 168—169° C. schmelzen.

[1]) Ber. XXVII, 2559.

Experimenteller Teil.

Das Hydrazid der Tolylphosphinsäure.

$$C_7H_7PO<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\NH.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

In die ätherische Lösung von 1 Molekül Tolylphosphoroxychlorid liess ich langsam unter guter Kühlung 4 Moleküle in wasserfreiem Äther gelöstes Phenylhydrazin hinzutropfen. Es entstand so ein weisser, voluminöser Niederschlag, der aus salzsaurem Phenylhydrazin und aus dem gesuchten Hydrazid bestehen musste. Der Äther wurde nun abfiltriert, worauf der Rückstand auf dem Filter gut mit Äther ausgewaschen wurde, um überschüssiges Phenylhydrazin resp. Oxychlorid zu entfernen. Um von dem mitgebildeten salzsauren Phenylhydrazin zu trennen, wurde die ganze Masse auf dem Wasserbade mit einer reichlichen Menge Wassers erwärmt, worauf die Lösung abfiltriert und der Rückstand so lange mit warmem Wasser ausgewaschen wurde, bis im Filtrate kein Chlor mehr nachzuweisen war. Die so erhaltene Substanz war leicht löslich in heissem Alkohol und wurde aus diesem Lösungsmittel um-

krystallisiert. Die Krystalle waren feine verfilzte Nadeln, die bei 171° C. schmolzen.

Analysen:

1. 0,2144 g Substanz ergaben 0,5063 g CO_2 und 0,1202 g H_2O = 64,4 % C und 6,2 % H.

Berechnet: 64,8 % C und 5,97 % H.

2. 0,2934 g Substanz ergaben bei 18° und 765 mm B. 40,1 ccm feuchten Stickstoff = 15,9 %.

Berechnet: 15,9 %.

Die Bildung des Tolylphosphinsäurehydrazides erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_7PO{<}^{Cl}_{Cl} + 4\,C_6H_5NHNH_2 =$$

$$C_7H_7PO{<}^{NHNHC_6H_5}_{NHNHC_6H_5} + 2\,C_6H_5NHNH_2.HCl.$$

Es ist löslich in Alkohol und Chloroform und krystallisiert aus den heissen Lösungen beider in feinen verfilzten Nadeln beim Erkalten aus, jedoch erhält man aus Chloroformlösung die beste Ausbeute. Gegen Wasser ist die Verbindung sehr beständig und löst sich erst nach mehrstündigem Kochen in geringen Mengen auf unter Zersetzung in Tolylphosphinsäure und Phenylhydrazin. Letzteres kann man in der wässerigen Lösung leicht mit Fehlingscher Lösung nachweisen. In Säuren ist das Hydrazid leicht löslich, gegen Alkalien beständig. Der feste Körper reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber beim Erwärmen. Die salzsaure Lösung reduziert nach dem Neutralisieren mit Alkali ebenfalls. In Essigsäureanhydrid ist es wie das

Hydrazid der Orthophosphorsäure löslich und fällt im Gegensatz zu diesem bei Zusatz von Wasser unverändert, wie der Schmelzpunkt zeigt, wieder aus.

Oxydationsversuch.

Durch Oxydation der Hydrazide entstehen Diazoverbindungen, die sehr unbeständig sind und für gewöhnlich sich schon im Entstehen zersetzen. E. Fischer hat allerdings mit vieler Mühe aus dem Acetylphenylhydrazid $CH_3CO.NHNHC_6H_5$ einen Diazokörper dargestellt, während durch Einwirkung von HgO auf das Hydrazid der Orthophosphorsäure nur eine dunkelrot gefärbte, zähflüssige Masse erhalten wurde.

Ich setzte also zu der Chloroformlösung des Tolylphosphinsäurehydrazides gelbes Quecksilberoxyd im Überschuss hinzu und liess dieses Gemisch etwa 24 Stunden stehen, während dessen häufig umgeschütteltt wurde. Ein Teil des Quecksilberoxydes wurde hierbei reduziert, wie die Schwarzfärbung zeigte. Die tiefrot gefärbte Lösung wurde abfiltriert und eingedampft; jedoch gelang es auf keine Weise, das Oxydationsprodukt fest oder krystallinisch zu erhalten. Beim Eindampfen erhielt ich stets einen rot gefärbten, zähen Teig, aus dem auch durch Ausziehen mit Petroläther nichts Krystallinisches zu erhalten war.

Das Hydrazid der Phenylphosphinsäure.

$$C_6H_5PO\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

Ganz analog der Darstellungsweise des Tolylphosphinsäurehydrazides wurde die entsprechende Verbindung der Phenylphosphinsäure erhalten durch Einwirkung von Phenylphosphoroxychlorid auf Phenylhydrazin, wobei beide Substanzen ebenfalls in ätherischer Lösung angewandt wurden. Nachdem der Äther von dem erhaltenen Niederschlage abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter gut mit Äther nachgewaschen war, wurde dieser durch Behandeln mit warmem Wasser von dem salzsauren Anilin getrennt, getrocknet und dann aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle, die aus kleinen verfilzten Nadeln bestanden, zeigten einen Schmelzpunkt von 175° C. Das Phenylphosphinsäurehydrazid zeigt dasselbe Verhalten und dieselben Reaktionen, wie die beschriebene Tolylverbindung.

0,2390 g Substanz ergaben bei 17° C. und 748 mm B. 35 ccm feuchten Stickstoff = 16,74 % N.

Berechnet: 16,57 %.

II.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf die Tetrachlorphosphine des Benzols und Toluols.

Theoretischer Teil.

Bei den Versuchen, die Chloratome in den Phosphorchloriden durch die Reste aromatischer Amine zu ersetzen, ging man im allgemeinen vom freien Anilin aus; aber bei diesen Versuchen wurden meist unerquickliche und nicht analysierbare Substanzen erhalten.

Nun hat man in jüngster Zeit die vorzügliche Reaktionfähigkeit und Wirkung von salzsaurem Anilin genauer untersucht, sowohl in Bezug auf die Chloride als auch auf die Oxychloride des Phosphors. Von den auf diese Weise dargestellten Anilin-

Verbindungen der Oxychloride will ich die von G. Schulze[1] kurz erwähnen.

Schulze, angeregt durch die energische Wirkung des Thionylchlorides auf salzsaures Anilin, untersuchte die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieses Salz und stellte ein Anilin- und ein Dianilin-n-Oxychlorphosphin dar. Und zwar erhitzte er, um die Monoanilinverbindung $C_6H_5NHPOCl_2$ zu erhalten, 1 Molekül des salzsauren Anilins mit 2 Molekülen des Phosphoroxychlorides, während zur Darstellung des Dianilin-n-Oxychlorphosphins umgekehrt 2 Moleküle $C_6H_5NH_2.HCl$ und 1 Molekül $POCl_3$ angewandt wurden.

Ich habe es nun unternommen, die Einwirkung der Phosphortetrachloride des Benzols und Toluols auf salzsaures Anilin zu untersuchen, und zwar wurde ich hierzu angeregt durch eine Arbeit des Amerikaners Gilpin[2], der im Jahre 1892 eine Abhandlung veröffentlichte „Action of Phosphorus Pentachloride on Aniline and its salts". Es sei mir gestattet, auf diese Arbeit etwas näher einzugehen.

Gilpin hat eine Verbindung erhalten von der Zusammmensetzung $C_6H_5N=PCl_3$, das „Trichlorphosphanil"

$$PCl_5 + C_6H_5NH_2.HCl = PCl_3(NC_6H_5) + 3HCl.$$

Und zwar mischte er molekulare Mengen von Phosphorpentachlorid und trockenem salzsauren

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[2]) Inaug.-Diss. Baltimore 1895.

Anilin in einem Kölbchen, das mit einem Kühler verbunden war und erhitzte während einer Zeit von 6 bis 8 Stunden auf etwa 170° C., bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Das Trichlorphosphanil sublimierte in den Hals des Kolbens und in den oberen Teil des Kühlers. Das aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wurde dann gepulvert und im Exsikkator über Natronkalk, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, getrocknet. Die sehr leicht zersetzliche Substanz war nicht umzukrystallisieren, weder aus Wasser, Äther, Alkohol, noch aus anderen Lösungsmitteln. Beim nochmaligen Sublimieren wurde sie ebenfalls zersetzt. Die Exsistenz dieser interessanten Verbindung wurde gewissermassen bestätigt durch die Arbeiten von Michaelis und Schröter, die durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin eine schön krystallisierende Verbinduug $C_6H_5N=PCl$ erhielten, die den Diazobenzolchlorid $C_6H_5N=NCl$ entsprechend zusammengesetzt ist, während man das Gilpinsche Trichlorphosphanil mit dem Diazobenzolperbromid $C_6H_5N=NBr_3$ vergleichen könnte.

Mit Wasser zersetzte sich das Trichlorphosphanil nach der Gleichung:

$$PCl_3(NC_6H_5) + 4H_2O = C_6H_5NH_2.HCl + 2HCl + H_3PO_4.$$

Wurde es in trockenes Anilin langsam eingetragen, so wurde alles gelöst, wenn aber die Lösung gesättigt war, wurden beim Abkühlen solide weisse Krystalle ausgeschieden, die in Alkohol löslich

waren. Aus der alkolischen Lösung krystallisierten zwei Substanzen aus, von denen Gilpin der einen die eigentümliche Zusammensetzung $P_2Cl(NHC_6H_5)_8$ zuschrieb, während die Zusammensetzung der anderen nicht bestimmt werden konnte. Dieses Octoanilid wurde auch bei der Einwirkung von Anilin auf Phosphorpentachlorid gebildet neben einem Tetraanilid $PCl(NHC_6H_5)_4$.

Von mir wurde es nun versucht, analog der Gilpinschen Verbindung $PCl_3(NC_6H_5)$ durch Einwirkung von Phenyl- resp. Tolyl-Phosphortetrachlorid auf salzsaures Anilin die Verbindung darzustellen $C_6H_5PCl_2(NC_6H_5)$ oder $C_7H_7PCl_2(NC_6H_5)$.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Tolylphosphortetrachlorid auf salzsaures Anilin.

In einem Kölbchen wurde zuerst probeweise zu frisch durch Einleiten von Chlor in das Chlorür dargestelltem Tolylphosphortetrachlorid eine entsprechende molekulare Menge von trockenem salzsauren Anilin hinzugesetzt. Der Kolben wurde dann mit einem Luftkühler verbunden, der vor Eindringen feuchter Luft geschützt war. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine schwache Reaktion unter Entwickelung von Salzsäure ein. Ich erhitzte dann auf dem Graphitbade unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 360° C.; es fand eine lebhafte Entwickelung von HCl statt, aber eine Sublimation, wie sie Gilpin beschreibt, erfolgte nicht, ein Zeichen, dass alles salzsaure Anilin bei dem Prozesse verbraucht wurde. Ich setzte deshalb einige Gramm des Tetrachlorides mit einem Überschuss von salzsaurem Anilin in einem Kölbchen

mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre an und erhitzte das Gemisch einige Stunden auf dem Graphitbade auf etwa 200° C. so lange, bis keine Salzsäureentwickelung mehr erfolgte, bis die Substanz im Kolben zu einem ruhigen Schmelzfluss gekommen war. Die dunkelgefärbte Schmelze erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu einer harten, kompakten Masse, die vollkommen löslich war in Alkohol. Die alkoholische Lösung gab nach dem Eindampfen einen rötlichen, von Krystallen durchsetzten, zähen Teig. Behandelte ich diesen nun mit Benzol, so gelang es, die schmierigen Bestandteile aus der Masse auszuziehen, und so einen körnig krystallinischen Rückstand zu erhalten. Die Substanz wurde also mit einer reichlichen Menge von Benzol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, worauf die noch heisse Lösung abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter tüchtig mit heissem Benzol ausgewaschen wurde. Nachdem das so erhaltene körnige Pulver getrocknet war, wurde es mit warmem Wasser behandelt, um das salzsaure Anilin zu entfernen. Die zurückgebliebene Substanz, die löslich war in Alkohol und Chloroform, war aus diesen Lösungsmitteln schlecht umzukrystallisieren. Die Flammenreaktion mit Kupferoxyd zeigte mir, wie auch der Niederschlag, den ich mit $AgNO_3$ erhielt, dass hier eine chlorhaltige Verbindung vorlag. Ich fand nun, dass, wenn ich zu der alkoholischen Lösung Salzsäure hinzusetzte, ich dann einen schön krystallinischen Niederschlag erhielt, während bei

Zusatz von Wasser eine ölige Substanz ausgefällt wurde. Es wurde daher die alkoholische Lösung mit einem Überschuss von verdünnter Salzsäure gekocht und dann eine grosse Menge salzsäurehaltigen Wassers hinzugefügt; der erhaltene Niederschlag wurde hierauf durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Die im Exsikkator über Natronkalk getrocknete Substanz zeigte ein durchaus einheitliches Aussehen und bestand aus kleinen, ein wenig grau gefärbten Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 245° C. lag.

Ich schritt nun zur Analyse dieses Körpers:

1. 0,3248 g Substanz ergaben bei 15° C. und 746 mm B. 28 ccm feuchten Stickstoff = 9,9 % N.

2. 0,2995 g Substanz ergaben 0,7550 g CO_2 und 0,1570 g H_2O = 69 % C und 5,83 % H.

3. 0,3133 g Substanz lieferten 0,1030 g AgCl = 8,1 % Cl.

Die prozentische Zusammensetzung der ursprünglich gesuchten Verbindung $C_7H_7PCl_2(NC_6H_5)$ ist nun folgende:

N 4,9 %; H 4,3 %; Cl 24,0 %; C 55,13 %.

Die Analyse zeigte also, dass ich nicht wie Gilpin eine Verbindung erhalten hatte, in der 2 Cl durch den zweiwertigen Anilinrest NC_6H_5 ersetzt waren, nicht die Verbindung $C_7H_7PCl_2(NC_6H_5)$, sondern dass hier ein Trianilid vorlag von der Zusammensetzung $C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$.

Die Umsetzung des Tolylphosphortetrachlorides

mit dem salzsauren Anilin hatte also folgenden Verlauf genommen:

$$C_7H_7PCl_4 + 3\,NH_2C_6H_5.HCl =$$
$$C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3 + 6\,HCl.$$

Die prozentische Zusammensetzung dieses Körpers ist folgende:

N 9,69 %; H 5,77 %; Cl 8,1 %; C 69,2 %.

Dieser berechnete Prozentgehalt stimmt also mit dem durch die Analyse gefundenen überein.

Tolyltrianilphosphoniumchlorid.

$C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$.

Im Vorhergehenden habe ich beschrieben, auf welche Weise ich zu dieser interessanten Trianilinverbindung gekommen bin. Um das Vorhergesagte kurz zusammenzufassen resp. zu ergänzen, würde sich nun folgende rationelle Darstellung dieser Verbindung ergeben:

In einem Kolben, der vor Eindringen feuchter Luft geschützt ist, setzt man zu einem Molekül Tolylphosphortetrachlorid drei Moleküle trockenes salzsaures Anilin und erhitzt dieses Gemisch auf dem Graphitbade einige Stunden auf etwa 200° C. Wie hoch man die Temperatur steigen lässt, ist übrigens nebensächlich; man kann, ohne dass Zersetzung oder Verkohlung eintritt, auf über 360° C. erhitzen. Man muss nur die Temperatur über den Schmelzpunkt des salzsauren Anilins hinausgehen lassen, damit die Substanzen im Kölbchen

zusammenschmelzen uud so in innige Berührung mit einander kommen. Sobald die Salzsäureentwickelung aufgehört und sich ein ruhiger Schmelzfluss gebildet hat, ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wird die hart gewordene Masse mit Alkohol aufgenommen, worauf die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wird. Der Rückstand wird dann mit einer reichlichen Menge von Benzol eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wodurch die schmierigen Bestandteile in Lösung gehen, so dass ein graues, körniges Pulver zurückbleibt. Dieses wird von der Benzollösung durch Absaugen getrennt und mit heissem Benzol ausgewaschen. Den auf einem Thonteller getrockneten Rückstand behandelt man dann noch einmal mit Benzol, und man erhält so ein krystallinisches Gemisch von Tolyltrianilphosphoniumchlorid und salzsaurem Anilin, welches in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Zu der alkoholischen Lösung wird sodann verdünnte Salzsäure in grosser Menge hinzugesetzt, worauf die gesuchte Verbindung $C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$ schön krystallinisch ausfällt, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Nachdem die salzsaure Lösung abfiltriert ist, wird der Rückstand auf dem Filter tüchtig mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, worauf die Substanz im Exsikkator über Natronkalk getrocknet wird.

Das Tolyltrianilphosphoniumchlorid ist löslich in Alkohol, Chloroform und Anilin, dagegen unlöslich

in den anderen allgemeinen Lösungsmitteln. In Wasser ist es allerdings ein wenig löslich, jedoch vollkommen unlöslich in säurehaltigem Wasser, so dass es aus seinen Lösungen durch verdünnte Säuren ausgefällt werden kann. — Diese Verbindung $C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$ liesse sich auch auffassen als ein salzsaures Salz einer gedachten freien Base

$$C_7H_7P\begin{matrix}=NC_6H_5\\ =(NHC_6H_5)_2,\end{matrix}$$

also als eine Verbindung von der Formel

$$C_7H_7P\begin{matrix}=NC_6H_5\\ =(NHC_6H_5)_2\end{matrix}.HCl.$$

Der Schmelzpunkt liegt, wie schon gesagt, bei 245° C.

Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd.

$C_7H_7POH(NHC_6H_5)_3$.

Wenn die oben beschriebene chlorhaltige Substanz als ein salzsaures Salz aufzufassen wäre, so müsste ich mit Alkalien die Salzsäure abspalten können, um auf diese Weise die freie Base zu erhalten. Wäre dagegen das Chloratom an den Phosphor gebunden, so würde dieses durch die Hydroxylgruppe (OH) ersetzt werden.

Zu der alkoholischen Lösung des Chlorides wurde also Natronlauge im Überschuss hinzugefügt, worauf die alkalische Lösung unter häufigem Umschütteln einige Minuten gelinde erwärmt wurde.

Bei Zusatz einer reichlichen Menge Wassers wurde dann ein weisser, pulvriger Niederschlag erhalten, der, nachdem die Flüssigkeit abfiltriert war, solange mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, bis er chlorfrei und frei von Natronlauge war. Die so erhaltene chlorfreie, pulvrige Substanz wurde getrocknet und analysiert.

1. 0,2360 g Substanz ergaben 0,6206 g CO_2 und 0,1366 g H_2O = 72,0 % C und 6,43 % H.

2. 0,2022 g Substanz ergaben 0,5341 g CO_2 und 0,1160 g H_2O = 72,0 % C und 6,38 % H.

Berechnet

für $C_7H_7POH(NHC_6H_5)_3$: 72,3 % C; 6,26 % H,

für $C_7H_7P\begin{matrix}=NC_6H_5\\ \backslash(NHC_6H_5)_2\end{matrix}$: 73,0 „ C; 6,0 „ H.

Die Analyse zeigte also, dass ich durch die Einwirkung von Natronlauge nicht vermittels Salzsäureabspaltung eine freie Base erhalten hatte, sondern dass das Chloratom durch die (OH)-Gruppe ersetzt worden war, ein Beweis, dass die oben beschriebene chlorhaltige Verbindung nicht als ein salzsaures Salz aufzufassen ist, sondern dass ihr die Formel zukommt:

$$C_7H_7\text{-}P<\begin{matrix}Cl\\(NHC_6H_5)_3.\end{matrix}$$

Das Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd ist löslich in heissem Alkohol, jedoch um vieles schwerer, als das Chlorid. In Wasser ist es fast unlöslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 240° C.

Tolyltrianilphosphoniumjodid.

$C_7H_7PJ(NHC_6H_5)_3$.

Die alkoholische Lösung des Chlorides wurde mit einem Überschuss von Jodkaliumlösung etwa 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Es erfolgte dann eine Umsetzung, die durch die Formel ausgedrückt wird:

$$C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3 + KJ =$$
$$C_7H_7PJ(NHC_6H_5)_3 + KCl.$$

Bei Zusatz von Wasser, oder besser von jodkaliumhaltigem Wasser, wurde ein krystallinischer Niederschlag des Jodides erhalten. Von diesem wurde die Flüssigkeit abfiltriert, worauf der Rückstand auf dem Filter durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Chlor- und Jodkalium befreit wurde. Die getrocknete Substanz bestand aus kleinen, ein wenig gefärbten Nädelchen, die bei 235° C. schmolzen. Der qualitative Nachweis zeigte, dass eine jodhaltige Verbindung vorlag. Die quantitative Bestimmung ergab:

auf 0,2800 g Substanz:
0,1248 g Ag J = 24,07 % J.

Berechnet: 24,2 % J.

Das Jodid ist löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Jodkaliumlösung.

Tolyltrianilphosphoniumbromid.

$C_7H_7PBr(NHC_6H_5)_3$.

Diese Verbindung wurde ganz entsprechend der Darstellungsweise des Jodides erhalten, indem die alkoholische Lösung des Chlorides mit Bromkaliumlösung im Überschuss gekocht wurde. Nachdem dann das Bromid mit bromkalihaltigem Wasser ausgefällt war, wurde die Lösung abfiltriert und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen, um ihn von anhängendem Brom- und Chlorkalium zu reinigen. Die getrocknete Substanz, die aus kleinen Nadeln bestand, schmolz bei 238° C. Der qualitative Nachweis mit Chloroform und Chlorwasser zeigte mir, dass eine bromhaltige Verbindung vorlag. Die quantitative Bestimmung ergab

auf 0,3550 g Substanz:

0,1380 g AgBr = 16,5 % Br.

Berechnet: 16,8 %.

In Alkohol und Chloroform ist das Bromid löslich, während es schwer und wenig löslich in Wasser und unlöslich in bromkaliumhaltigem Wasser ist.

Totyltrianilphosphoniumnitrat.

$C_7H_7PNO_3(NHC_6H_5)_3$.

Ausgehend vom Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd versuchte ich, in diesem die OH-Gruppe durch Säurereste zu ersetzen. Es wurde zu diesem Zwecke

die alkoholische Lösung des Hydroxydes mit verdünnter Salpetersäure, wie auch mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Nach Zusatz einer grösseren Menge der betreffenden Säuren zu den Lösungen wurden Niederschläge erhalten, in denen weder Salpetersäure noch auch Schwefelsäure nachzuweisen war.

Da es auf diese Weise nicht gelang, ein Nitrat oder Sulfat zu erhalten, so versuchte ich, diese Verbindungen darzustellen, indem ich, vom Chlorid ausgehend, auf dieses salpetersaures resp. schwefelsaures Silber einwirken liess.

$$C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3 + AgNO_3 =$$
$$C_7H_7PNO_3(NHC_6H_5)_3 + AgCl.$$

In einem Kölbchen wurde zu der alkoholischen Lösung des Chlorides eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzugesetzt. Es erfolgte schon in der Kälte ein starker Niederschlag von Chlorsilber. Der Inhalt des Kolbens wurde dann einige Zeit am Rückflusskühler gekockt, um sicher zu sein, dass die Umsetzung eine vollständige war, worauf die noch heisse Lösung von dem Chlorsilber abfiltriert wurde. Zu dem Filtrate setzte ich dann verdünnte Salpetersäure in grosser Menge hinzu und erhielt so einen krystallinischen Niederschlag. Dieser wurde noch einmal mit Alkohol aufgenommen, da er sich von geringen Mengen reduzierten Silbers etwas dunkel gefärbt hatte, und wiederum mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt. Nachdem nun der Niederschlag durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt war,

wurde der Rückstand auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und dann im Exsikkator über Natronkalk getrocknet. Der qualitative Nachweis zeigte, dass ich eine chlorfreie aber salpetersäurehaltige Substanz erhalten hatte.

0,2832 g Substanz ergaben bei 17° C. und 748 mm B. 31 ccm feuchten Stickstoff = 12,5 % N.

Berechnet: 12,17 %.

Das Tolyltrianilphosphoniumnitrat ist wie das Chlorid löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Wasser und unlöslich in verdünnten Säuren. Es schmilzt bei 180° C.

Analog der Darstellungsweise des Nitrates, das Sulfat zu erhalten, gelang nicht wegen der schweren Löslichkeit des schwefelsauren Silbers. Setzte ich zu der alkoholischen Lösung des Chlorides zuviel Wasser, so wurde das Chlorid ausgefällt; war zuviel Alkohol zugegen, so wurde das schwefelsaure Silber niedergeschlagen. Es gelang nicht, auf diese Weise einen chlorfreien Körper zu erhalten.

Das Platindoppelsalz.

$2\,C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3, PtCl_4$.

Die alkoholische Lösung des Chlorides wurde mit Wasserstoffplatinchlorid-Lösung gelinde erwärmt, worauf beim Erkalten das Platindoppelsalz in goldgelben, glänzenden Blättchen ausgeschieden wurde.

Ein Kochen ist zu vermeiden, da hierbei das Platinchlorid leicht zu metallischem Platin reduziert wird. Nachdem die Lösung abfiltriert ist, wird der Niederschlag mit heissem Alkohol ausgewaschen, um etwa noch anhängendes unverändert gebliebenes Tolyltrianilphosphoniumchlorid zu entfernen, worauf mit Wasser nachgewaschen wird. Das Platindoppelsalz verliert, wenn es getrocknet ist, seinen intensiven Glanz und zerfällt zu einem mattglänzenden gelben Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,2377 g Substanz ergaben 0,0389 g metall. Platin = 16,36 % Pt.

Berechnet: 16,2 %.

Die Platinbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im Roseschen Tiegel verbrannt und dann auf dem Gebläse geglüht wurde. Nachdem hierauf noch während einer Stunde im Wasserstoffstrome erhitzt war, blieb ein Rückstand, der aus reinem metall. Platin bestand.

Einwirkung von Phenylphosphortetrachlorid auf salzsaures Anilin.

Phenyltrianilphosphoniumchlorid.

$C_6H_5PCl(NHC_6H_5)_3$.

Die Einwirkung von Phenylphosphortetrachlorid auf salzsaures Anilin verläuft ganz analog der des

Tolylphosphortetrachlorides. Um also das Phenyltrianilphosphoniumchlorid darzustellen, werden drei Moleküle salzsaures Anilin mit einem Molekül Phenylphosphortetrachlorid mehrere Stunden lang, bis keine Ausstossung von Salzsäure mehr erfolgt, auf etwa 200° C. erhitzt. Nachdem die Schmelze sich abgekühlt hat, wird die hart gewordene Masse in Alkohol gelöst, worauf die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wird. Durch Ausziehen der schmierigen Bestandteile mit Benzol wird dann aus dem Rückstande ein körniges Pulver erhalten, welches in Alkohol löslich ist. Zu der alkoholischen Lösung wird hierauf verdünnte Salzsäure in reichlicher Menge hinzugefügt, wodurch das Phenyltrianilphosphoniumchlorid ausgefällt wird, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Der von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird, nachdem er tüchtig mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen ist, im Exsikkator über Natronkalk getrocknet.

Das Phenyltrianilphosphoniumchlorid ist wie die Tolylverbindung löslich in Alkohol, Chloroform und Anilin, dagegen unlöslich in den anderen allgemeinen Lösungsmitteln. In Wasser ist es wenig löslich, jedoch vollkommen unlöslich in verdünnten Säuren. Es besteht aus kleinen, ein wenig blau gefärbten Nadeln, die bei 250° C. schmelzen.

0,2530 g Substanz ergaben bei 21° C. und 771 mm B. 23 ccm feuchten Stickstoff = 10,3 % N.

Berechnet: 10,0 %.

Phenyltrianilphosphoniumhydroxyd.

$C_6H_5PO H(NHC_6H_5)_3$.

Die vom Phenyltrianilphosphoniumchlorid sich ableitenden Verbindungen werden ganz auf dieselbe Weise erhalten, wie die vorhin beschriebenen Tolylverbindungen; auch zeigen sie dasselbe Verhalten und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie diese. Durch Erwärmen des Chlorides mit Natronlauge und durch nachheriges Ausfällen mit Wasser wird das Hydroxyd als ein weisses Pulver erhalten, welches durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser von der alkalischen Lösung befreit wird. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 210° C.

0,1655 g Substanz ergaben bei 15° C. und 773 mm B. 14,5 ccm feuchten Stickstoff = 10,49 % N.

Berechnet: 10,33 %.

Phenyltrianilphosphoniumjodid.

$C_6H_5PJ(NHC_6H_5)_3$.

Die alkoholische Lösung des Chlorides wird mit einem Überschuss von Jodkaliumlösung eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, worauf das Jodid mit jodkaliumhaltigem Wasser ausgefällt wird. Von dem krystallinischen Niederschlag wird dann die Flüssigkeit abfiltriert, und der Rückstand auf dem Filter wird gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die getrocknete Substanz besteht aus kleinen gelblichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165° C. liegt.

0,4242 g Substanz ergaben bei 17° C. und 776 mm B. 30 ccm feuchten Stickstoff = 8,57 % N.
Berechnet: 8,23 %.

Phenyltrianilphosphoniumbromid.

$C_6H_5PBr(NHC_6H_5)_3$.

Diese Verbindung wird ganz analog der Darstellungsweise des Jodides durch Kochen der alkoholischen Lösung des Chlorides mit Bromkaliumlösung erhalten. Durch bromkaliumhaltiges Wasser wird das Bromid aus der Lösung ausgefällt, worauf der Niederschlag durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Es bildet kleine weisse Nadeln, die bei 235° C. schmelzen.

0,3775 g Substanz ergaben bei 17° C. und 748 mm B. 31 ccm feuchten Stickstoff = 9,37 % N.
Berechnet: 9,05 %.

Phenyltrianilphosphoniumnitrat.

$C_6H_5PNO_3(NHC_6H_5)_3$.

Die alkoholische Lösung des Chlorides wird mit einer Lösung von salpetersaurem Silber gekocht. Nachdem das ausgeschiedene Chlorsilber sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit abfiltriert, und aus dem Filtrate wird dann das Nitrat mit verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgefällt. Der Nieder-

schlag, der von Spuren reduzierten Silbers etwas dunkel gefärbt ist, wird hierauf noch einmal in Alkohol gelöst und aus der Lösung wiederum mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt. Man erhält so eine weisse, schön krystallinische Substanz, welche, nachdem die Salpetersäure abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen ist, über Natronkalk getrocknet wird. Das Nitrat bildet kleine weisse Krystalle und schmilzt bei 160° C.

0,1644 g Substanz ergaben bei 18° C. und 734 mm B. 18,55 ccm feuchten Stickstoff = 12,6 % N.

Berechnet: 12,56 %.

Das Platindoppelsalz.

$2\,C_6H_5PCl(NHC_6H_5)_3, PtCl_4$.

Setzt man Wasserstoffplatinchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Phenyltrianilphosphoniumchlorid und erwärmt dann dieses Gemisch gelinde, so scheidet sich beim Erkalten in kurzer Zeit das Platindoppelsalz in goldglänzenden Schüppchen aus. Nachdem die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert ist, wird dieser mit heissem Alkohol und nachher mit Wasser ausgewaschen, es wird so ein reines Salz erhalten.

0,2330 g Substanz ergaben 0,0395 g metall. Platin = 16,9 % Pt.

Berechnet: 16,8 %.

Versuche
zur Darstellung einer Verbindung.
$C_7H_7P(NHC_6H_5)_4$.

Es wurde versucht, das Chloratom in der Trianilinverbindung $C_7H_7PCl(NHC_6H_5)_3$ auch noch durch einen Anilinrest zu ersetzen, um so eine Verbindung zu erhalten von der Zusammensetzung $C_7H_7P(NHC_6H_5)_4$. Zu diesem Zwecke wurde Tolyltrianilphosphoniumchlorid mit Anilin zusammen erhitzt, wobei das Chlorid vollkommen in Lösung ging. Das Anilin wurde dann mit Äther ausgezogen, wobei ein grün gefärbtes Pulver zurückblieb, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Chlorides zeigte, von dem ausgegangen war. Auch das übrige Verhalten des Körpers bewies, dass das Chlorid durch Einwirkung von Anilin nicht verändert war.

Gilpin hat, wie schon gesagt ist, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf freies Anilin eine Tetraanilinverbindung erhalten. Ich liess dementsprechend Tolylphosphortetrachlorid auf trockenes Anilin einwirken. Die Reaktion war eine äusserst heftige, sodass das Anilin in ätherischer Lösung hinzugefügt werden musste. Es wurde hierbei eine zähflüssige, syrupartige Substanz ausgeschieden, die, mit Wasser verrieben, in ein blaues Pulver überging. Dieser Körper, der stark chlorhaltig war, war vollkommen löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, krystallisierte aber aus den Lösungsmitteln nicht. Auch durch Ausfällen mit Salzsäure aus der alkoho-

lischen Lösung konnte nichts Krystallinisches erhalten werden. Die Analyse stimmte auf keine der theoretisch denkbaren Verbindungen, es schien vielmehr ein Gemisch von niedrigeren Anilinverbindungen vorzuliegen.

Einwirkung von Tolylphosphortetrachlorid auf salzsaures Phenylhydrazin.

Ich versuchte, entsprechend der Darstellungsweise des Tolyltrianilphosphoniumchlorides, die analoge Hydrazinverbindung zu erhalten. Und zwar fügte ich in einem Kölbchen zu Tolylphosphortetrachlorid langsam trockenes salzsaures Phenylhydrazin hinzu. Bei der Reakion wurde jedoch eine solche Wärme entwickelt, dass die Substanz teilweise verkohlte.

Es wurde deshalb das Tetrachlorid in ätherischer Lösung angewandt, und zu dieser die entsprechende Menge von salzsaurem Phenylhydrazin hinzugegeben. Es trat so bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Reaktion unter Entwickelung von Salzsäure ein. Nachdem der Äther langsam auf dem Wasserbade verjagt war, wurde der Inhalt des Kolbens auf dieselbe Weise weiter verarbeitet, wie es bei der Darstellung der Anilinverbindungen beschrieben ist. Es wurden jedoch nur in jeder Hinsicht unerquickliche, zähflüssige Substanzen erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.